

ЕНЕРГОЗАОЩАДЖУВАЛЬНИЙ РЕЦИКЛІНГ ПСЕВДОСПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ

Інтенсивний розвиток промисловості і пов'язане з ним збільшення обсягів відходів основних виробництв та забруднення довкілля висувають на перший план питання, пов'язані з повним переробленням і подальшим використанням твердих промислових відходів.

Вольфрам відноситься до рідкісних стратегічних металів, сировинна база його досить обмежена, а в Україні навіть відсутня. Тому одним з найважливішим джерелом цього металу та його сполук стає вольфрамвмісний брухт. Вміст металу у відходах, що отримують на різних стадіях виробництва, значно перевищує його вміст у первинній сировині, тому питання раціонального і комплексного використання вторинних сировинних ресурсів набуває найбільшого значення у загальному балансі виробництва металу. Рециклінг вольфрамвмісних псевдосплавів, які складаються з карбіду вольфраму WC та зв'язуючого, в ролі якого зазвичай застосовують метали підгрупи заліза (Fe, Co або Ni), значною мірою дозволяє знизити дефіцит цього металу на українському ринку та повернути метал до обігу [1]. При цьому вдається вирішити і ряд інших важливих проблем, зокрема: збереження природних ресурсів, поліпшення екологічного стану довкілля, зменшення капітальних і енергетичних витрат, збільшення виробництва рідкісних металів, створення маловідходних технологій та ін.

Фізико-механічні та фізико-хімічні властивості вольфраму обумовили його використання у виробництві твердих псевдосплавів з заданими функціональними властивостями, до яких висувають підвищені вимоги, зокрема твердість і опір зношуванню, високу корозійну стійкість, червонотривкість та міцність щодо стискання і згину. В той же час підвищена міцність та стійкість цих матеріалів значно ускладнює переробку їх брухту.

Варіантів переробки твердих псевдосплавів вольфраму з подальшим вилученням цінних компонентів існує декілька, але найбільше розповсюдження набули хімічний, тобто без накладання зовнішнього струму ($j=0$), та електрохімічний (рис. 1).

За першим варіантом розчинення вихідної сировини у формі $[WC_x \cdot M]_{кр}$ відбувається за маршрутом S_2 , що відбиває вплив таких чинників, як хімічний склад реакційної суміші V_1 та технологічних параметрів процесу V_2 . Елементами V_1 є хімічні потенціали реагентів μ , рН середовища, наявність і форма лігандів L, аніонний склад розчину A та ін. До технологічних параметрів V_2 віднесено температуру T, тиск P та час перебігу реакції t, примусове перемішування ρ тощо. Подальше перетворення вихідної сировини можна спрямувати за різними керованими стадіями і напрямками, перебіг яких дозволяє вольфрам вилучити у вигляді карбіду, вольфрамату WO_4^{2-} , оксиду та інших сполук [2, 3]. Метал-зв'язку можна виділити у вигляді простих гідратованих іонів у розчині, у вигляді комплексів ML^n комплексів, переводити у нерозчинні сполуки. Метали різної природи відрізняються поведінкою в однакових розчинах, що значно ускладнює процес хімічного вилучення. Крім того, такий спосіб відрізняється багатостадійністю реалізації процесу, застосуванням дорогих і агресивних реагентів, значними викидами газоподібних речовин, високими енерговитратами на підігрів розчинів, вентиляцію тощо.

З огляду на вищезазначене перспективними вбачаються електрохімічні методи перероблення, які надають можливість здійснювати селективне розділення компонентів вольфрамвмісних сплавів таким чином, щоб продукти переробки сировини можна було використовувати безпосередньо для синтезу нових матеріалів, що є достатньо привабливим технічним рішенням.

При електрохімічному способі ($j \neq 0$) рециклінгу вольфрамвмісних сплавів за маршрутом S_1 до означених вище чинників V_1 та V_2 залучають і параметри електролізу V_3 , варіювання яких дозволяє гнучко керувати перебігом як окремих стадій, так і процесом вцілому. До складу V_3 слід віднести густину струму, напругу на електрохімічному реакторі U, кількість пропущеної електрики Q, шпаруватість імпульсів q, тривалість імпульсу t_i і паузи t_n у випадку нестационарного програмованого електролізу та ін. У такий спосіб отримують такі ж самі цільові продукти, однак без використання дорогих та/або небезпечних реагентів, громіздкого обладнання та при зменшенні стадійності процесу, а відтак, і енерговитрат. Водночас, крім вилучення вищезазначених сполук, цей спосіб відкриває перспективи електролітичного осадження в одному технологічному процесі покриттів $[W-M]_{кр}$ з наперед заданими функціональними властивостями, широкий спектр яких може задовольняти потреби у зносо- та корозійностійких, каталітичних та інших матеріалах [4].

Важливим технологічним аспектом такого методу є вибір електролізу та режимів для анодного розчинення карбідів вольфраму. Попередні дослідження авторів дозволили обґрунтувати склад електролізу для анодного розчинення сплавів вольфраму [5] та визначити механізм реакції даного процесу Врахув-

ючи кінетичний контроль процесу анодного розчинення, проблему інтенсифікації процесу доцільно вирішувати шляхом застосування таких режимів електролізу, які дозволили б регулювати співвідношення швидкостей лімітуючих стадій електродного процесу. Саме розв'язанню такого завдання і присвячено роботу.

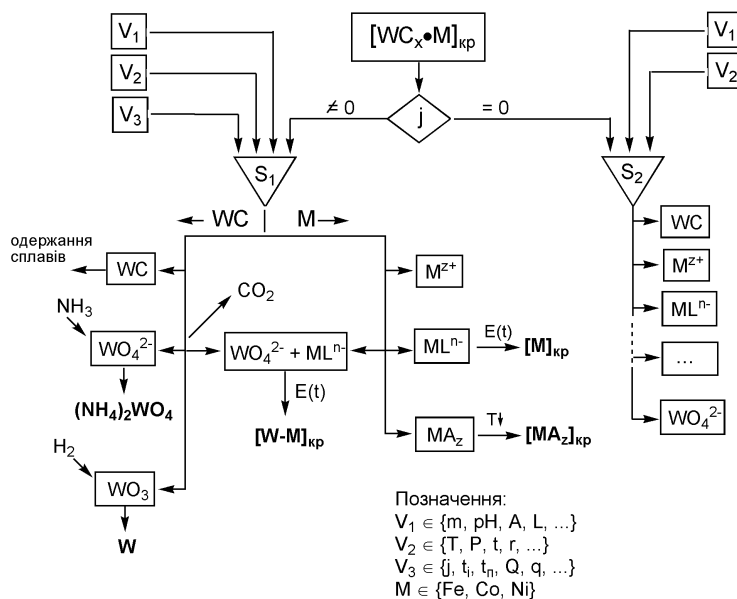
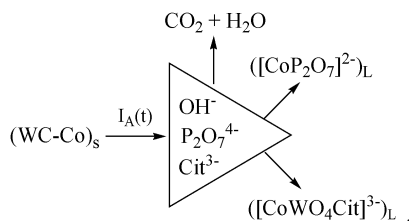


Рисунок 1 – Схема рециклінгу вольфрамвмісних сплавів

Методика експерименту. Досліджували зразки вольфрамвмісного псевдосплаву марки ВК з різним вмістом кобальту (2–19 % мас.). Електроліз проводили за трьохелектродною схемою в комплексному електроліті з варійованим співвідношенням концентрацій цитрат- і полі фосфат-іонів при температурі 40 °С і механічному перемішуванні. Форму сигналу поляризації, значення струму та час імпульсу і паузи задавали програматором ПР 8 та відпрацьовували потенціостатом ПІ-50-1. Швидкість розчинення та вихід за струмом контролювали гравіметрично.

Результати та їх обговорення. Попередні дослідження довели, що використання полілігандних електролітів, зокрема, на основі цитратів [6] і дифосфатів [7] лужних металів, сприяють інтенсифікації анодного розчинення вольфрамвмісних сплавів завдяки диференційованій спорідненості лігандів до сплавотвірних компонентів: кобальт утворює міцніші комплекси з дифосфат-іонами ($K_n[CoP_2O_7]^{2-} = 10^{-6}$), а вольфрамати – гетероядерні комплекси з кобальтом і цитратами за схемою:

Аналіз кінетичних характеристичних критеріїв, отриманих з аналізу анодних вольтамперограм, вказує на необоротність анодного процесу окиснення кобальту і вольфраму та його ускладнення стадією адсорбції лігандів і десорбції утворених продуктів. З огляду на отримані результати для інтенсифікації процесу анодного розчинення сплаву застосовано режим імпульсної гальваностатичної поляризації.



Для визначення оптимальних параметрів електролізу досліджували вплив складу розчину (співвідношення концентрацій дифосфат- і цитрат-іонів) і режимів імпульсного електролізу (амплітуди струму j_a , тривалість та співвідношення часу імпульсу і паузи, шпаруватості) на швидкість анодного розчинення та вихід за струмом.

Отримані результати свідчать про прискорення стадії іонізації процесу окиснення компонентів сплаву під час імпульсу. Водночас, в період паузи спостерігаються процеси адсорбції лігандів, десорбції продуктів і відведення розчинних продуктів реакції з прианодного шару.

Дослідження показали, що при співвідношенні часу імпульсу та паузи 2:1 швидкість розчинення сплаву зростає у 1,5 рази в порівнянні з співвідношенням 1:1, що свідчить про суттєве прискорення стадії іонізації під час імпульсу. Водночас встановлено, що збільшення амплітуди струму до 100 А/дм² підвищує швидкість розчинення сплаву практично у 4 рази, тобто в період імпульсу матеріал підтримується в стані активного розчинення. Виявлено, що на прискорення анодного процесу також позитивно впливає залуження електроліту внаслідок катодного виділення водню. Так, при довготривалому електролізі встановлено зміну рН розчину з 9,7 до 11,8. Імовірно, подальше зростання рН не є доцільним, оскільки може призводити до пасивації з'язуючого матеріалу, характерної для тріади елементів підгрупи феруму. Анодний вихід за струмом залежно від режиму електролізу становить 65–70 %, спряженою реакцією і виділення кисню.

Таким чином, встановлено, що застосування імпульсного режиму електролізу сприяє зростанню швидкості анодного розчинення вольфрамвмісних псевдосплавів. За результатами досліджень виявлено залежність виходу за струмом від співвідношення концентрацій лігандів, густини струму, часу імпульсу і паузи, визначено оптимальні параметри електролізу.

Висновки.

На підставі одержаних результатів встановлено, що застосування режиму програмованого електролізу сприяє інтенсифікації анодного розчинення вольфрамвмісних псевдосплавів при їх рециклінгу за рахунок прискорення стадії іонізації компонентів сплаву.

Література

1. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов: Справочник. Ситтиг М. / Пер. с англ. - М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
2. Яворський В.Т. Технологічний процес електрохімічної конверсії карбіду вольфраму вторинних псевдосплавів WC-Ni в амонію паравольфрамат і Ni(II) сульфат / В.Т. Яворський, О.І.Кунтий, А.В.Срібна, В.Р.Івашків // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 2. – С. 72–76.
3. Швець К.С. Анодная переработка псевдосплавов с получением порошка вольфрама или карбида вольфрама / К.С. Швець, Д.Г. Усенко, В.Л. Коваленко, В.А. Коток / Хімія та сучасні технології: V міжнародна наук.-техн. конф. студентів і аспірантів: Тез. доп. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2011. – С.157.
4. Ведь М.В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей / М.В.Ведь, М.Д.Сахненко. – Харків: НТУ "ХПІ". – 2010. – 272 с.
5. Патент 50653 Україна, МПК С22В 34/36, С25В 1/00. Електроліт для швидкісного розчинення сплавів вольфраму / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, І.Ю Єрмоленко, М.С. Панкратьєва; заявник і патентовласник НТУ "ХПІ". – № u200909621; заяв. 21.09.2009; опубл. 25.06.2010, Бюл. № 12.
6. Балмасов А.В. Влияние цитрат -ионов на анодное поведение вольфрама / Балмасов А.В., Виноградов Е.И., Лилин С.А. // Защита металлов. – 2006. – Т.42, № 6. – с. 551–553.
7. Ведь М.В. Інтенсифікація електрохімічного розчинення сплавів на основі вольфраму / Ведь М.В., Єрмоленко І.Ю., Сахненко М.Д., Любимов Д.І. // Вісник НТУ "ХПІ". – 2010. – № 30. – с. 82–86.

УДК 621.35

Ермоленко І.Ю., Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Богоявленская Е.В.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ РЕЦИКЛИНГ ПСЕВДОСПЛАВОВ ВОЛЬФРАМА

Предложено для интенсификации процесса анодного растворения вольфрамсодержащих псевдосплавов использовать режим импульсной гальваностатической поляризации. Исследовано влияние состава раствора и режимов импульсного электролиза на скорость анодного растворения и выход по току. Определены оптимальные параметры электролиза.

Yermolenko I.Yu., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Bogoyavlenskaja E.V.

TUNGSTEN ALLOYS ENERGY ECONOMY RECYCLING

Pulse galvanostatic polarization was proposed for acceleration of tungsten containing alloys anodic dissolution. A solution composition as well as pulse electrolysis regimes influences both on the anodic dissolution rate and current efficiency was investigated. Optimum electrolysis parameters were determined.